

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JST-106-PCT
reference ⑧

(11)Publication number : 07-159319

(43)Date of publication of application : 23.06.1995

(51)Int.Cl.

G01N 21/41
G01N 21/27

(21)Application number : 05-341730

(71)Applicant : KAWADA SATOSHI

(22)Date of filing : 09.12.1993

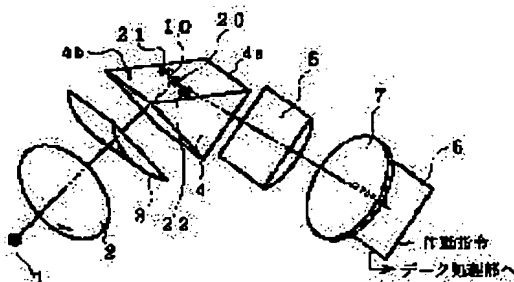
(72)Inventor : KAWADA SATOSHI
KANO YUTAKA

(54) SENSOR DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply correct a temperature so as to obtain a correct measured result irrespective of a change in the temperature of a sample to be inspected, to achieve a real-time continuous measurement without depending on the temperature, to enhance functionality and to enhance measuring accuracy in a sensor device which utilizes an optical-pumping surface-plasma-resonance vibration, while maintaining the small constitution of a sensor head.

CONSTITUTION: The sensor device is provided, along an optical path from a dotlike light source 1, with a colimator lens 2, a first cylindrical lens 3, a high-refractive-index prism 4 in which a metal thin film 4b, for surface plasmon excitation, coming into contact with samples 21, 22,... to be inspected is installed on one face, and a second cylindrical lens 5, and a solid-state image sensing element which is installed on a focusing plane on the rear side of the second cylindrical lens 5, is used as a two-dimensional solid-state image sensing element 6.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-159319

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/41		Z 7172-2 J		
21/27		A 7172-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全7頁)

(21) 出願番号 特願平5-341730

(22) 出願日 平成5年(1993)12月9日

(71) 出願人 000124616

河田 聡

大阪府箕面市箕面4丁目1番18号

(72) 発明者 河田 聡

大阪府箕面市箕面4丁目1番18号

(72) 発明者 加野 裕

大阪府宝塚市中州2丁目7番33-304

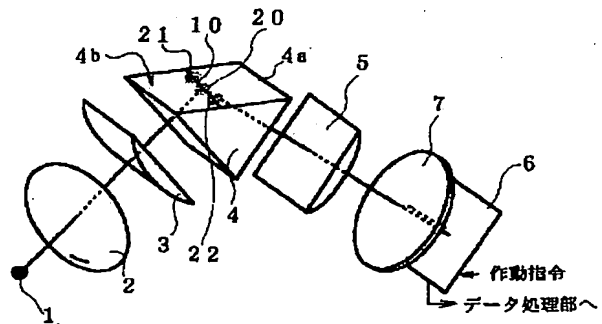
(74) 代理人 弁理士 前川 幾治

(54) 【発明の名称】 センサ装置

(57) 【要約】

【目的】 光励起表面プラズマ共鳴振動を利用したセンサ装置において、センサヘッドの小型構成を維持しつつ、被検試料の温度変化に拘わらず正しい測定結果が得られるように温度補正を簡易に実現すると共に、温度に依存しない実時間の連続測定を可能にし、さらには機能性の向上と共に測定精度の向上を図ること。

【構成】 点状光源1からの光路に沿って、コリメータレンズ2と、第1のシリンドリカルレンズ3と、被検試料21, 22, ...を接触させる表面プラズモン励起用金属薄膜4bを一面に設けた高屈折率のプリズム4と、第2のシリンドリカルレンズ5とを備え、この第2のシリンドリカルレンズ5の後側焦平面上に設けられる固体撮像素子を2次元固体撮像素子6としたことを特徴とするセンサ装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】点状光源からの光路に沿って、コリメータレンズと、第1のシリンドリカルレンズと、被検試料を接触させる表面プラズモン励起用金属薄膜を一面に設けた高屈折率のプリズムと、第2のシリンドリカルレンズと、この第2のシリンドリカルレンズの後側焦平面上に設けられる固体撮像素子とを備え、この固体撮像素子からの信号を処理するデータ処理手段を有するセンサ装置において、前記固体撮像素子を2次元固体撮像素子としたことを特徴とするセンサ装置。

【請求項2】前記第2のシリンドリカルレンズと前記2次元固体撮像素子との間に偏光分離素子を設けた請求項1記載のセンサ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、光励起表面プラズマ共鳴振動を利用したセンサ装置に関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】光励起による表面プラズマ共鳴振動（以下、SPRと略記する）を利用したセンサ装置のセンサヘッドに関し、フィールドユースやバイオプロセスユース、各種プラントのインプロセスに利用可能なきわめてコンパクト化した高精度なセンサヘッドを、実願平1-26347号（実願平2-118247号公報）として先に提案している。

【0003】SPRセンサは、光を用いて表面プラズマ振動を励起し、その励起の観測によって試料の屈折率を知り、それを介して試料の濃度などの情報を得るものである。ところが、試料の屈折率は、試料の温度によってその密度が変化することから温度変化によって屈折率が変わる。従って、例えば屈折率測定を利用するSPRセンサでは、温度の変化が測定結果（例えば濃度、同一濃度の試料でも温度が異なれば別の結果を与える）に誤差を生じさせる。そこで、SPRセンサにおいて、この温度変化の影響を補正する手段をとる必要がある。従来は、例えば濃度情報だけを正確に得たいということで、センサヘッド部を同一の温度に制御して液体もしくは気体の測定を行っていた。しかしながら、実際にセンサとして広範な分野に用いる場合には温度を一定に保つことは現実的ではなく、温度をモニタしてその影響を補正するようにすべきである。

【0004】この温度補正の手法として、補正用テーブルを利用する方法が考えられている。即ち、事前に被検物質M(m) (m=1, 2, 3, ……)の各点温度T(n) (n=1, 2, 3, ……)における各既知濃度D(k) (k=1, 2, 3, ……)の試料の励起角（高屈折率プリズムからのエバネッセント波によって金属薄膜に表面プラズモンを共鳴励起する光の入射角）を測定しておき、それをコンピュータ内メモリに補正用テーブルとしておき、実際の測定に際しては、別の方法で被検試

料の温度も同時に測定し、得られた励起角のデータに対し、測定した被検試料温度と補正用テーブルを用いてコンピュータ内でテーブル・ルックアップ処理により補正を行うというものである。

【0005】しかしながらこの補正用テーブルを利用する方法は、たしかに、広い濃度範囲、広い温度範囲において精密な測定を可能にし保証するものである反面、コンピュータ内メモリに予めきわめて膨大な量の既知データ（このデータを採取するのも難があるが、測定系例えば光学系の構成により必ずしも一定のデータとなるとは限らない問題もある）を記憶させておかねばならず、そして実際の測定に際しこの膨大なデータの検索というコンピュータでは時間を要する手順を踏まねばならない。これは、例えば濃度等の経時変化のリアルタイム測定を考える場合、きわめてなじみ難い手法であり問題が多い。

【0006】他方、上記の実願平1-26347号の提案後において、検出精度のより精密化実現の要請や機能性向上の要望、例えばさらなるコンパクト化、また、機械的駆動部をもつ場合には（SPRはP偏光とのみ結合するので、基本的には偏光子が用いられるが、例えばこの偏光子を回転させる乃至は光路上に進退させる機構など）、これの完全排除の要望などである。

【0007】

【発明の課題】この発明は、上記の問題点を踏まえ、リアルタイム測定に適合した形で被検試料の温度補正を可能にするセンサ装置を提供することを基本的な課題とする。

【0008】他の課題は、センサヘッドのコンパクト化を推進させつつ、測定精度のより一層の向上を図るとともに、機能性も一層の向上を図ることである。

【0009】

【課題を達成するための手段】本発明は、点状光源からの光路に沿って、コリメータレンズと、第1のシリンドリカルレンズと、被検試料を接触させる表面プラズモン励起用金属薄膜を一面に設けた高屈折率のプリズムと、第2のシリンドリカルレンズと、この第2のシリンドリカルレンズの後側焦平面上に設けられる固体撮像素子とを備え、この固体撮像素子からの信号を処理するデータ処理手段を有するセンサ装置において、前記固体撮像素子を2次元固体撮像素子としたことを基本的な特徴としている。

【0010】好ましくは、前記第2のシリンドリカルレンズと前記2次元固体撮像素子との間に偏光分離素子を設ける。

【0011】

【作用】上記第1のシリンドリカルレンズにより上記高屈折率プリズムの金属薄膜上に収束した線状像（センシング域）に、濃度が既知の参照試料とともに、少なくとも1つの被検試料を接触させ、そのそれぞれからの反射

光を2次元固体撮像素子で同時に検出し、参照試料と被検試料の励起角の特性曲線($R-\theta$ 曲線; 反射率 R の入射角 θ 依存曲線)を同時に測定する。そして、参照試料の励起角と被検試料の励起角との差を求める。この両者が同一温度にあり、かつ両者の温度係数がほぼ同一であれば、それぞれで得られる励起角の差は温度に依存しないため、この両励起角の差を用いることにより温度の影響を受けない測定が可能となる。

【0012】実際には、測定試料の濃度の範囲があまり広くない場合、試料の温度係数は測定領域においてほぼ一定とみなせるので実用上の支障はない。尚、実際の測定に際しては、予め求めた検量線によりこれを参照しつつリアルタイム測定を行なえる。

【0013】上記の偏光分離素子を用いると、この偏光分離素子は、第2のシリンドリカルレンズからの光をP偏光光とS偏光光に分離する。分離されたP偏光光とS偏光光は、2次元固体撮像素子に同時に検出される。表面プラズモンを励起するのはP偏光光のみでありS偏光光は励起には全く関与しない。従って、2次元固体撮像素子で同時に検出するP偏光のデータをS偏光のデータで割り算することにより、用いている光源のむら、時間的なゆらぎ、使用している光学系の部分的ないし局所的な不整、さらには、2次元固体撮像素子の素子間の感度むら等もこの割算処理により補正され、より精度の高い励起角のデータをを得ることができる。と同時に、通常よく行われる偏光子の回転などの機械的駆動部を一切用いずに測定の高精度化が実現できるものである。

【0014】尚、上記の簡便な温度補正のために、固体撮像素子に1次元固体撮像素子(リニアイメージセンサ)を利用することが考えられるが、上記の如く、多チャンネルの同時測定を企図する場合、1次元固体撮像素子のパッケージングが空間的に障害となり、仮にこれを並列・並置すると、チャンネル数は必然的に少なく制約されてしまうという欠点を招来してしまうと同時に、光電検出部がセンサヘッドの形と容積を決めてしまう(大型化する)問題があり、よりコンパクト化の実現という要請に反することとなる。ここにも、2次元固体撮像素子を適用した利点があり、コンパクト化とともに温度補正の簡易化を含む多チャンネルの同時測定を可能にし、偏光分離素子を用いる場合には、機械的駆動部を一切排除してP偏光とともにS偏光を同時に検出できることとなり、測定精度の一層の向上に貢献できるものである。

【0015】

【実施例】図1に一実施例のセンサ装置のセンサヘッド部を示す。1は準単色光源としての発光ダイオード(以下、LEDと略記する)である。LED1からの光路・光軸に沿って、コリメータレンズ2、第1のシリンドリカルレンズ3、一面4aに表面プラズモン励起用の所定膜厚の金属薄膜4bを形成した高屈折率の三角プリズム4、第2のシリンドリカルレンズ5、2次元固体撮像素子

子としての2次元CCDイメージセンサ6が配設されている。2次元CCDイメージセンサ6は、第2のシリンドリカルレンズ5の後側焦平面上に設置され、フーリエ変換光学系を形成している。2次元CCDイメージセンサ6は適合するインターフェースを介してデータ処理部(図示せず)と接続され、データ処理部には電子計算機たとえばパーソナルコンピュータを含む。

【0016】上記第2のシリンドリカルレンズ5と2次元CCDイメージセンサ6との間には、入射光をP偏光光とS偏光光とに分離する偏光分離素子7、例えば方解石の結晶が設けられている。

【0017】図2(A)に光軸を含む縦断面を同図(B)に光軸に沿う横断面で示すように、LED1の発散光束はコリメータレンズ2により平行光束になり、第1のシリンドリカルレンズ3に入射する。第1のシリンドリカルレンズは、入射平行光束を三角プリズム4の金属薄膜4bを設けた一面4aの中央部に線状に収束する。この収束光束の入射角 θ は最も小さい入射角 θ_{\min} の光線がここで全反射するように三角プリズム4の屈折率、臨界角等が選定されている。

【0018】三角プリズム4の一面4aと金属薄膜4bとの界面に収束した線状像10(センシング域)の上に参照試料20、この参照試料20と隣接する形で被検試料21、被検試料22の例えば液体試料が滴下により表面張力を維持した状態で金属薄膜4b上に置かれている。

【0019】線状のセンシング域10で反射(全反射)した光、その光束は第2のシリンドリカルレンズ5に入射する。第2のシリンドリカルレンズ5は、その後側焦平面上に受光面を位置させた2次元CCDイメージセンサ6上に、三角プリズム4における入射角 θ を電子走査の画素位置に対応付けたスペクトル光を投射する(フーリエ変換した光束を投影する)。

【0020】偏光分離素子7が設けられる場合は、第2のシリンドリカルレンズ5からの出射光束は、図2の(B)に示されるように、この偏光分離素子7により、P偏光光7pとS偏光光7sとに分離され、所定の分離量(スプリットないしシャー量)を保持したまま両者独立して2次元CCDイメージセンサ6に入射する。従って、線状のセンシング域10上の任意の一点に対し、2次元CCDイメージセンサ6上の入射角 θ に対応付けた走査チャンネルはP偏光とS偏光の2つのチャンネルをもつことになる。

【0021】三角プリズム4の金属薄膜4b上の参照試料20は、被検試料の温度変化に対応する温度補正を行うために置かれるもので、予め濃度が既知の試料である。被検試料21、22(あるいは、23、24、25、……と少なくとも1つ、一般に2以上の試料を同時に置くことが可能である)は、濃度が未知の試料である。

【0022】第1のシリンドリカルレンズ3によりセンシング域10に入射された光はここで全反射する。全反

射する際、エバネッセント波(縦波)を生じ金属薄膜4 bの厚さ方向に伝播する。金属薄膜4 b上の試料2 0, 2 1, 2 2の濃度(屈折率)に応じて一定の入射角のP偏光のみ表面プラズモンを励起する。入射角 θ_{sp} のP偏光のエネルギーが金属プラズマ中に移ったということであり、ここで全反射した反射光の角度スペクトルを2次元CCDイメージセンサ6で検出することによりその吸収ピーク位置が判り、この角度位置に基づき理論式を適用した演算処理により試料の濃度が求められる。

【0023】ところで、上記の求められた角度スペクトルの吸収ピーク位置は、試料の温度が変化すると変化する。すなわち、試料の温度が変わると、密度が変化し屈折率が変化するからである。吸収ピークが、温度によってどのようにシフトするか、またどの程度シフトするかを別に行った検証例を図3に示す。図3は、励起角 θ_{sp} の温度依存性を調べたもので、試料として水分を含んだエタノールを用い、水分濃度0.3%、1%、5%、10%の試料のそれぞれに対して、横軸に試料温度をとり縦軸に励起角 θ_{sp} をとりこれをプロットしたものである。試料温度はデジタル温度計のプローブを試料中に接触させて測定されている。図3より、例えば、温度範囲21℃から25℃では、濃度0.3%から10%の試料に対する励起角の温度依存性はほぼ同じとみなすことができ、差動検出により温度補正が行えることがわかる。1%の水分を含むエタノールを参照試料とした場合の検量線を図4に示す。測定は、21.5℃、23.5℃、24.5℃の3種類の温度が異なる試料について行ったものである。異なる温度条件で得られた結果が同一の検量線T上にあり、差動検出法による温度補正が有効であることが確認できる。

【0024】上記の検証例を引用する形で第1図の実施例における温度補正の仕方を説明する。参照試料20を水分が1%のエタノールとする。被検試料20, 22は水分は未知である。三角プリズム4を囲う環境温度は変化し、三角プリズム4の温度もこの変化に応じて変わるが、試料20, 21, 22の温度は三角プリズム4自体の温度で決まり、それぞれほぼ同じ温度であるとみなしても差し支えない。図4に示した検量線Tを用いる。これは、予め作成されていてデータ処理部にもたれているものである。図4において、水分濃度1%の検量線Tと交差した $\Delta\theta$ の位置を $\Delta\theta=0$ (ゼロ)とする。図1における濃度1%の参照試料と濃度未知の被検試料21, 22の角度スペクトルを2次元CCDイメージセンサ6で同時に検出し、データ処理部におけるデータ処理によって吸収角度位置(励起角)を求める。求められた被検試料21, 22の励起角と同じく求められた参照試料20の励起角との差 $\Delta\theta$ を求める。この差 $\Delta\theta$ を先に設定した $\Delta\theta=0$ の点に増分又は減分した検量線Tにおける濃度軸を参照する。その落ちた点の濃度値が被検試料21, 22の水分濃度を与えるものである。したがって、

検量線を用いるこの差動検出法は、基本的に温度計測が必要ではなく、また膨大なデータ量のルックアップ・テーブルを検索するという時間の掛かる処理(コンピュータ処理)も必要でないので、リアルタイム測定に適合し、例えば、フローセルを設けて未知濃度の液体を流通させ、この液体の濃度変化の経時変動を測定する場合などにはきわめて有効である。さらには、2次元CCDイメージセンサ6により、被検試料21, 22, 23, 24, ……の励起角のデータが多チャンネルかつ同時に測定できるので、機能上も大変優れたものとなっている。

【0025】偏光分離素子7は、P偏光7 pとS偏光7 sとに分離する。これを受光する2次元CCDイメージセンサ6の受光面の模式図を図6に示す。参照試料を含めて試料をn個設定する場合を示している。試料数に対応してチャンネル数はnで、電子走査の走査方向が入射角 θ の方向に対応する。チャンネル1では、実線で示されるP偏光の角度スペクトル θ_{1p} 、破線で示されるS偏光の角度スペクトル θ_{1s} は、P偏光の角度スペクトル θ_{1p} から若干の距離をおいた位置に形成される。2次元CCDイメージセンサ6はこのP偏光、S偏光の角度スペクトルの対 θ_{1p} , $\theta_{1s} \sim \theta_{np}$, θ_{ns} を同時に検出することができる。図7に示すように、例えば、ある1つのチャンネルのP, S偏光の検出波形が同図(A), (B)のようであったとする。データ処理部において、P偏光のデータをS偏光のデータで割り算する。すると、第7図(C)に示すような、鋭い吸収ピークをもった角度スペクトルを得ることができる。これにより、励起角の位置の決定(多くはコンピュータ内の演算でピーク位置を求める)の精度を向上させることができる。

【0026】上記のようなS偏光の利用は、基本的には、SPRがP偏光とのみ結合するということに基づくが、P偏光もS偏光も分離されるまでは同一の光学系を同時に伝播しているから、光源のむら、時間的なゆらぎ、光学系の不整、不均一に基づく歪みを両偏光は同時にまた同程度に被っている。さらには2次元CCDイメージセンサ6の画素間の感度むらもある。検出精度に大きな影響を与える上記各種の事象は、P/Sのデータ処理によりすべてキャンセルされ、測定精度の一層の向上を図り得る。

【0027】図5は他の実施例の一部を示すものである。同図(A)は、図1の三角プリズム4に替えて半円柱プリズム40を用いたもので、中心軸と直交する断面を模式的に示し、同図(B)は平面図を示している。半円柱プリズム40の中心軸を含む平面には、表面プラズモン励起用の金属薄膜41が、例えば蒸着により被着されている。なお、この膜厚は、数十nmであり、説明のため見える形で厚く示してある。第1のシリンドリカルレンズ3による収束光42は、半円柱の中心軸をねらって収束され、半円柱の中心軸に沿って線状のセンシング域が形成される。フローセル43は、このセンシング域をカ

バーするように設けられ、導入管43aと流出管43bとを備える。図5(B)の平面図に示すように、フローセル43はセンシング域に沿って複数設ける。その内の1つを参照試料用を使用することができる。参照試料用のフローセルは、好ましくは、中央部に位置するものを選ぶとよい。

【0028】上記のように、半円柱プリズム40を適用すると、入射光束42及び全反射された出射光束44のいずれの光束を構成する光線も円柱表面で屈折することはないので、収差を大幅に低減でき、これによって測定精度の向上が期待できる。

【0029】上記の各実施例で使用する表面プラズモン共鳴振動励起用の金属薄膜は、その材質が金、白金、銀、銅、アルミニウムのいずれでもよいが、複素誘電率の虚部が小さいもの、例えば銀とするのが好ましい。ただし、銀の薄膜は、外気や被検試料、特殊な環境にさらされると硫化されやすいので、 MgF_2 などの誘電体を保護膜としてコーティングなどで被着しておくともよい。なお、生化学やバイオ系で適用する場合、金属薄膜の上へ抗体などを含む皮膜を被着するなどしておくともよい。例えば抗原の検知の機能性ととともに、保護膜としても作用し都合がよい。また、金属薄膜を直接プリズムに被着するほかに、薄いガラス板に形成したものを貼り付け、センシング部を着脱自在、取り替え自在にすることも有用である。汎用性を高める点で好ましい。

【0030】実施例で用いた2次元固体撮像素子は2次元CCDイメージセンサ6としてCCD形であったが、MOS形であっても勿論よい。また、実施例では2次元CCDイメージセンサ6として素子の形で示したが、より簡便には、CCDカメラとしてこれを設定することで目的を十分に達成できる。これによれば、設計の複雑さが大幅に軽減されて好ましい。

【0031】また、実施例で用いた偏光分離素子7は、方解石などの結晶系のもののほか、プリズム系のもの例えば、サバル板、ウォラストンプリズム、グラムトムソンプリズムなどのいずれを適用してもよい。なおまた、光源はLEDのほか、レーザダイオードを適用することができる。

【0032】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、フーリエ変換用の第2のシリンドリカルレンズの後側焦平面

上に設けられる固体撮像素子を2次元固体撮像素子としたので、センサヘッドのコンパクトな構成を維持しながら、参照試料を用いた被検試料の温度補正が、温度計測が不要かつ簡便な形で測定可能となると共に、経時変化のリアルタイム測定も可能となり、しかも、これらの測定を多チャンネルで行うことができ、測定精度の向上とともに機能性を一段と向上させる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のセンサヘッド部を示す斜視説明図である。

【図2】図1の断面図であり(A)は縦断面を(B)は光軸に沿う横断面を示す。

【図3】水分濃度が異なるエタノールの試料に対し、そのそれぞれの励起角の温度依存性によるシフトを調べた一検証例のグラフである。

【図4】異なる温度で検量線がほぼ一致することを示すグラフである。

【図5】他の実施例の一部を図解したもので(A)は半球プリズムの縦断面を模式的に示し(B)は平面図である。

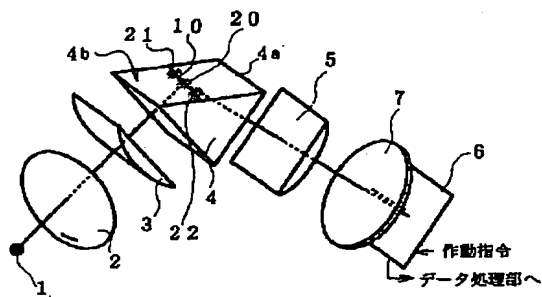
【図6】2次元CCDイメージセンサのセンサ面の検出態様を示す説明図である。

【図7】CCD画素位置に対応付けたS偏光とP偏光の検出出力のデータ波形を示し、(A)はS偏光、(B)はP偏光、(C)はP偏光をS偏光で割算したデータ波形を示す。

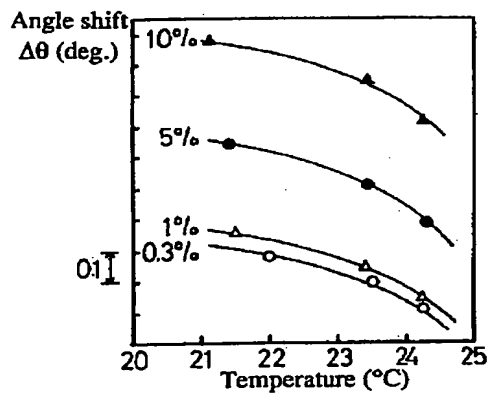
【符号の説明】

- 1 LED
- 2 コリメータレンズ
- 3 第1のシリンドリカルレンズ
- 4 高屈折率プリズム
- 40 半球プリズム
- 4b、41 金属薄膜
- 5 第2のシリンドリカルレンズ
- 6 2次元CCDイメージセンサ
- 7 偏光分離素子
- 7s S偏光光
- 7p P偏光光
- 20 参照試料
- 21、22 被検試料
- 43 フローセル

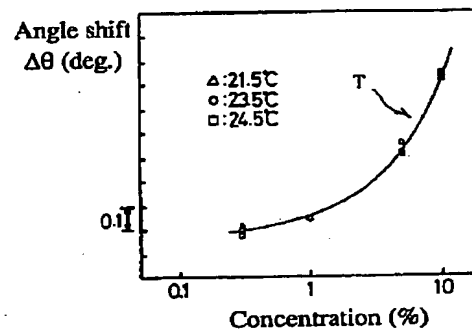
【図1】



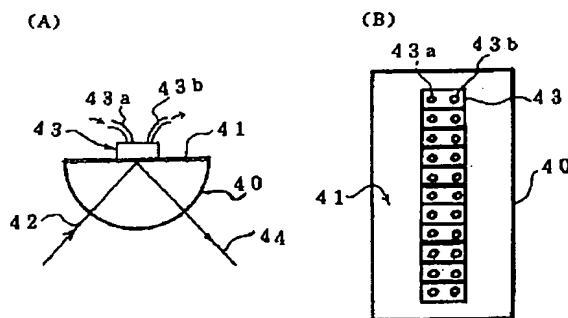
【図3】



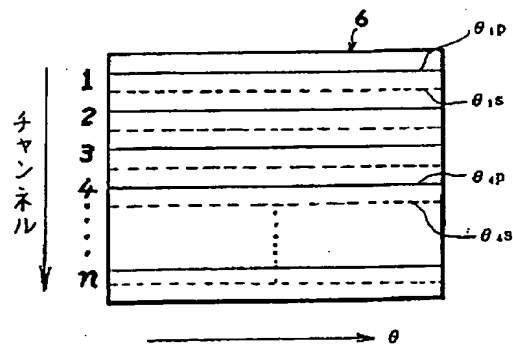
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

